

## 明細書

## フッ素樹脂組成物

## 5 技術分野

本発明は、フッ素樹脂組成物に関し、特に優れた表面抵抗を有する導電性材料等に使用可能なフッ素樹脂組成物に関する。

## 背景技術

10 合成樹脂材料に導電性フィラーを含有させた樹脂組成物は特性を有する導電性材料として電子材料をはじめとして各種の用途において使用されている。

従来の導電性のカーボンブラックからなる導電性フィラーとしてカーボンナノチューブをフィラーとして用いることが、例えば特開2003-192914号公報に提案されている。

カーボンナノチューブを導電性フィラーとして合成樹脂に添加した場合には、PAN系の炭素繊維を添加した場合に比べて1/3~1/4の添加量で同程度の導電性を示すことが知られている。これは、カーボンナノチューブが従来の炭素系導電性フィラーに比べて導電性が高く、アスペクト比が高いために配合した合成樹脂中にネットワーク構造を形成しやすく、また、微細で嵩密度が小さく単位重量当たりの本数が多くなることによるものと言われている。

また、カーボン系導電性フィラーを含有する導電性材料は、各種の電子材料、電子装置、電線のシールド体等として使用された場合には、摩擦などの理由で導電性フィラーが抜け落ちると電気回路の短絡等の重大な問題を引き起こす可能性があった。

ところが、カーボンナノチューブは従来の導電性炭素材料に比べて大きさが小さく細かい物質であって、樹脂組成物からの「浮き」がほとんど起こらず、表面状態が優れ、また、強度が大きく弾性率を有する物質なので破損による抜け落ちも少ないと特徴を有していた。

5 また、カーボンナノチューブは炭素原子のみから構成されたものであり、カーボンブラックなどと異なり不純物をほとんど含有せず、成形時あるいは使用時に高温下に曝されても変化せず、また配合する合成樹脂を分解させたり、成形品からガス発生の可能性がなく、電子部品用の材料として期待されている。

10 また、カーボンナノチューブをフッ素樹脂中へフィラーとして配合することも提案されている。フッ素樹脂中へフィラーとしてカーボンナノチューブを配合した場合には、カーボンナノチューブの優れた性質とともに、フッ素樹脂の有する化学的安定性を併せ持ったフッ素樹脂組成物を提供可能である。

15

### 発明の開示

本発明は、フッ素樹脂組成物に関するものであり、フッ素樹脂に導電性フィラーとしてカーボンナノチューブを含有した組成物において、導電特性および静電気帯電特性が良好なフッ素樹脂組成物を提供することを課題とするものである。

本発明の課題は、フッ素樹脂組成物において、末端基が安定化されたフッ素樹脂とカーボンナノチューブからなるフッ素樹脂組成物によって解決することができる。

また、末端基が安定化されたフッ素樹脂がパーフルオロアルコキシアルカンポリマー、またはパーフルオロエチレンプロピレンコポリマーである前記のフッ素樹脂組成物である。

また、カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、気相成長炭素繊維から選ばれる少なくとも一種である前記のフッ素樹脂組成物である。

さらに、本発明の課題は、フッ素樹脂組成物において、フッ素樹脂と  
5 フッ素系界面活性剤によって表面処理したカーボンナノチューブとを配合したものであるフッ素樹脂組成物によって解決することができる。

その際、前記フッ素系界面活性剤が、フルオロアルキルスルホン酸、フルオロアルキルカルボン酸、およびそれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも1種である前記のフッ素樹脂組成物である。

10 また、フッ素樹脂とフッ素系界面活性剤によって表面処理したカーボンナノチューブとを配合したフッ素樹脂組成物において、フッ素樹脂が末端基が安定化されたものであり、ここで、好ましくは末端基が安定化されたフッ素樹脂がペーフルオロアルコキシアルカンポリマー、またはペーフルオロエチレンプロピレンコポリマーから選ばれる前記のフッ素  
15 樹脂組成物である。

フッ素樹脂とフッ素系界面活性剤によって表面処理したカーボンナノチューブとを配合したフッ素樹脂組成物においては、カーボンナノチューブをあらかじめフッ素系界面活性剤によって表面処理を行った後に、フッ素樹脂と混合したのでカーボンナノチューブとフッ素樹脂との親和  
20 性が高まり、フッ素樹脂からの抜け落ちが少なくなり、またフッ素樹脂相互の親和性の向上によって導電性も大きなフッ素樹脂組成物を得ることができる。

本発明の一局面におけるフッ素樹脂組成物は、フッ素樹脂として末端  
25 基が安定化されたフッ素樹脂を用いるとともにカーボンナノチューブを導電性フィラーとして配合した結果、少量の配合割合で大きな導電性を

有し、低ノイズ、電磁波シールド材料等に有用である。更に、静電気帶電特性が良好であって、フィラーとして使用したカーボンナノチューブの抜け落ちがなく、また静電気の帶電が小さなものが得られるので高信頼性が要求される各種の電子部品材料等として極めて有用なものが得ら  
5 れる。

また、本発明の他の局面におけるフッ素樹脂組成物は、カーボンナノチューブをフッ素系界面活性剤によって処理を行った後に導電性フィラーとして配合した結果、より少量の配合量で大きな導電性を有し、低ノイズ電磁シールド材料等に有用である。更に、静電気帶電特性が良好であって、フィラーとして使用したカーボンナノチューブの抜け落ちがなく、また静電気の帶電が小さなものが得られるので高信頼性が要求される各種の電子部品材料等として極めて有用なものが得られる。

更に、必要とする導電特性が少量のカーボンナノチューブの配合で得られるため、フッ素樹脂が持つ本来の表面特性や機械特性を損なうことなく、フィラー配合による加工性の低下も小さくすることができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明による実施態様について述べる。

本発明は、その一局面では、カーボンナノチューブを導電性フィラーとしたフッ素樹脂組成物において、フッ素樹脂の末端基が不安定な場合、そのフッ素樹脂が加工される融点以上の高温下でカーボンナノチューブの導電性が著しく低下するのに比べ、フッ素樹脂の末端基が安定化されたものの場合、導電性の低下現象等が抑制可能であることを見出して発明をなし得たものである。

25 フッ素樹脂は、耐薬品性等が他の合成樹脂に比べて優れた樹脂であり、耐薬品性が要求される分野、耐熱性が要求される分野、あるいはプラス

チックからの溶出物による液体の汚染等がないことを要求される分野において広く利用されている。

特に、フルオロモノマーの重合によって製造されるフルオロポリマーは各種の形状へ成形することができるので、導電性フィラーと混練した  
5 フッ素樹脂組成物の製造には好適なものである。

フルオロモノマーの重合の際には、開始剤、連鎖移動剤等が配合されているので、これらの薬剤の作用、あるいは副反応によって、形成されるポリマーには、アミド基、カルビノール基、カルボキシル基等の化学的に不安定な末端基が形成されることが避けられなかった。

10 こうした不安定な末端基は、反応する可能性があるためにフッ素樹脂の用途によっては問題となる場合もあり、高度な安定性が要求される半導体製造工程等においては、これらの不安定な末端基をフッ素ガスなどのフッ素化剤によってフッ素化処理して、末端基が安定化されたフッ素樹脂が用いられている。

15 本発明は、その一局面では、フッ素樹脂組成物として、末端基が安定化されたフッ素樹脂にカーボンナノチューブを配合することによって導電性を付与した場合には、少量の配合でその物性を損なわずに電気伝導度、静電気帯電特性の面で優れた特性を発揮することを見出したものである。

20 本発明の一局面におけるフッ素樹脂組成物の製造に使用することが可能な末端基を安定化したフッ素樹脂は、重合後にフッ素化剤によって末端基のフッ素化処理を行ったものであって、具体的には、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP) 、テトラフルオロエチレン-フルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA) 、  
25 テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体 (ETFE) 、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオライド三

元共重合体（T H V）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）、ポリクロロトリフルオロエチレン（P C T F E）から選ばれる少なくとも一種を挙げることができる。

これらのなかでも、全フッ素化ポリマーが好ましく、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（F E P）、テトラフルオロエチレン-フルオロアルキルビニルエーテル共重合体（P F A）がより好ましい。

また、本発明の一局面においては、末端基が安定化されたフッ素樹脂とともに、末端基が安定化されていないフッ素樹脂を配合したものであっても良い。この場合には、使用するフッ素樹脂の全質量の1／3以上が末端基が安定化されたフッ素樹脂であることが好ましく、より好ましくは全質量の1／2以上が末端基が安定化されたフッ素樹脂であることが好ましい。

本発明の一局面におけるフッ素樹脂組成物に使用することが可能なカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブ（S W C N T）、多層カーボンナノチューブ（M W C N T）、気相成長炭素繊維（V G C F）、カーボンナノホーン等の導電性を有するカーボンナノ多孔体を挙げることができる。

また、カーボンナノチューブは、直徑が1 n m～から3 0 0 n mであることが好ましく、アスペクト比は5以上のものが好ましい。

本発明の一局面においては、カーボンナノチューブは、組成物全体の質量を基準として、0.1質量%以上とすることが好ましく、1質量%以上とすることがより好ましいが、配合比は目的とするフッ素樹脂組成物の導電特性に応じて配合量を調整することができる。

また、カーボンナノチューブは、フッ素樹脂に対する分散性を向上させる点から、予め樹脂混合して混練したマスターバッチとして使用して

も良い。マスターバッチの形成を利用する樹脂は、最終的に製造するフッ素樹脂組成物と同一のフッ素樹脂を使用することが好ましい。

本発明の一局面におけるフッ素樹脂組成物は、フッ素樹脂とカーボンナノチューブとを所定の割合で混合した後に、押出成形法、ロール成形法、射出成形法等の方法によって所望の形状に成形することができる。

以下に実施例、比較例を示し本発明を説明する。

#### 実施例

2軸押出機（テクノベル社製KZW20-25G）のホッパーに、2台のフィーダーから各々フッ素樹脂ペレットとカーボンナノチューブを表1の重量比率になるよう供給した。2軸押出機はシリンダー温度を330°C、ダイ温度を340°Cに設定し、スクリュー回転数30 rpmでフッ素樹脂とカーボンナノチューブをストランド状に溶融混練押出した後に水槽で冷却した後、ペレタイザーで、直径1.5mm、長さ3mmのペレットを作製した。

なお、試料5～7はフッ素樹脂PFA450HPJと350Jのペレットを予め均一に混合して、フィーダーから供給した。また比較3はディスパージョンであるFEP120Jを乾燥後、アセトンで界面活性剤を洗い落とした後、単軸押出機でストランドに押し出し、ペレタイザーでペレット化して用いた。

#### （導電率の測定）

導電率は2軸押出機で混練し、得られたペレット10gを350°Cの熱プレスで、厚さ0.2mmのシート状に成形し、高抵抗率計（三菱化学製 HIRESTA-IP）、低抵抗率計（三菱化学製 LORES TA-AP）を用いて、表面抵抗を測定し、その評価結果を表1に示す。

なお、表1において比較は比較例であることを示す。

## (静電気帶電性の測定)

試料ペレット 100 g を静電気除去機を（アズワン製 SF-1000）用いて除電した後、ポリエチレンの袋に入れ、中を膨らませたまま口を閉じ、激しく 10 回上下させ、袋の中のペレットが静電気で袋壁に付着するかどうかで判定した。付着しないものを良、付着したもの不とした。

表 1において、PFA450HPJ、PFA440HPJ は、それぞれ末端基を安定化した三井・デュポンフロロケミカル社製テトラフルオロエチレン-フルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA) を示し、FEP100J は、末端基を安定化した三井・デュポンフロロケミカル社製テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP) を示す。

また、PFA350J、PFA340J は、それぞれ末端基を安定化していない三井・デュポンフロロケミカル社製テトラフルオロエチレン-フルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA) を示し、FEP120J は、末端基を安定化していない三井・デュポンフロロケミカル社製テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP) を示す。

また、VGC-F は昭和電工製の径が 150 nm の気相法炭素繊維であり、CNT20 は、カーボン・ナノテク・リサーチ・インスティチュート製の径が 20 nm のカーボンナノチューブである。

表 1

	PFA450HPJ	PFA440HPJ	FEP100J	PFA350J	PFA340J	FEP120J	VGCF	CNT20	導電率 (Ω/□)	静電 特性
試料1	96						4		>10 <sup>13</sup>	良
試料2	95						5		10 <sup>11</sup>	良
試料3	94						6		10 <sup>5</sup>	良
試料4	93						7		10 <sup>3</sup>	良
試料5	63		31				6		10 <sup>11</sup>	良
試料6	47		47				6		10 <sup>12</sup>	良
試料7	31		63				6		10 <sup>13</sup>	良
試料8		98					2		>10 <sup>13</sup>	良
試料9		97					3		10 <sup>13</sup>	良
試料10		96					4		10 <sup>5</sup>	良
試料11			93				7		10 <sup>5</sup>	良
試料12	95						5		10 <sup>5</sup>	良
試料13	90						10		10 <sup>0</sup>	良
試料14		95					5		10 <sup>4</sup>	良
試料15		93					7		10 <sup>0</sup>	良
比較1			94				6		>10 <sup>13</sup>	不
比較2				96			4		>10 <sup>13</sup>	不
比較3					93		7		>10 <sup>13</sup>	不
比較4				95			5		>10 <sup>13</sup>	不
比較5				94			6		>10 <sup>13</sup>	不
比較6					95		5		>10 <sup>13</sup>	不

次に、本発明による他の実施形態について述べる。

本発明は、他の局面では、カーボンナノチューブを導電性フィラーとしたフッ素樹脂組成物において、カーボンナノチューブをあらかじめフッ素系界面活性剤によって処理したので、使用するフッ素樹脂との親和性が高まる結果、カーボンナノチューブのより少量の配合量で、大きな導電性を有するとともにフィラーの抜け落ちがなく良好な加工性と機械的特性を有するフッ素樹脂組成物を提供することを見出したものである。

また、使用するフッ素樹脂の末端基の化学構造によって得られるフッ素樹脂組成物の特性が大きく変わり、末端基の構造によって導電性および静電特性が変化することを見出し、特定の末端基を有するフッ素樹脂を用いることによって導電性等が優れたフッ素樹脂組成物が提供可能であるを見出したものである。

本発明の他の局面におけるフッ素樹脂組成物においては、フッ素系界面活性剤によって処理したカーボンナノチューブを使用し、末端基が安定化されたフッ素樹脂と混合した場合には、電気伝導度とりわけ静電

気帶電特性の面で優れた特性を発揮する。

本発明の他の局面におけるフッ素樹脂組成物に使用するフッ素系界面活性剤としては、フルオロアルキルスルホン酸またはその塩、フルオロアルキルカルボン酸またはその塩を挙げることができ、具体的には、パ  
5 ーフルオロオクタンスルホン酸カリウム、パーフルオロオクタンスルホン酸リチウム、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム等を挙げることができ。

本発明の他の局面におけるフッ素系界面活性剤による処理方法は、フ  
10 ッ素系界面活性剤とカーボンナノチューブとを接触させる方法によって行うことができ、例えば、フッ素系界面活性剤の有機溶媒溶液、あるいは水溶液中にカーボンナノチューブを浸漬した後に乾燥処理することによって行うことができる。

フッ素系界面活性剤の添加量は、組成物全体に対して、0.001質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.003質量以上、  
15 5質量%以下であり、0.005質量%以上、2質量%以下とすることがより好ましい。なお、添加量は、溶剤を含まない量である。

添加量が0.001質量%よりも少ないと良好な導電性が得られず、また5質量%よりも多いと加工性が低下する。

本発明の他の局面におけるフッ素樹脂組成物の製造に使用することができるフッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、テトラフルオロエチレン-フルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体 (ETFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリクロロトリフルオロエ  
20 チレン (PCTFE)、エチレンクロロトリフルオロエチレンコポリマー (ECTFE) 等を挙げることができる。

末端基を安定化したフッ素樹脂としては、重合によって得られたフッ素樹脂をフッ素化剤によって末端基のフッ素化処理を行ったものであって、具体的には、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP) 、テトラフルオロエチレン-フルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA) 、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体 (ETFE) 、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオライド三元共重合体 (THV) から選ばれる少なくとも一種を挙げることができる。

これらのなかでも全フッ素化ポリマーが好ましく、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP) 、テトラフルオロエチレン-フルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA) がより好ましい。

また、本発明の他の局面においては、末端基が安定化されたフッ素樹脂とともに、末端基が安定化されていないフッ素樹脂を配合したものであっても良い。末端基が安定化されたフッ素樹脂による特性を十分なものとするためには使用するフッ素樹脂の全質量の 1/3 以上が末端基が安定化されたフッ素樹脂であることが好ましく、より好ましくは全質量の 1/2 以上が末端基が安定化されたフッ素樹脂であることが好ましい。

本発明の他の局面におけるフッ素樹脂組成物に使用することが可能なカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) 、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) 、気相成長炭素繊維 (VGCF) 、カーボンナノホーン等の導電性を有するカーボンナノ多孔体を挙げができる。

また、カーボンナノチューブは、直径が 1 nm から 300 nm であることが好ましく、アスペクト比は 5 以上のものが好ましい。

本発明の他の局面においては、カーボンナノチューブは、組成物全体

の質量を基準として、0.1質量%以上とすることが好ましく、1質量%以上とすることがより好ましいが、配合比は目的とするフッ素樹脂組成物の導電特性に応じて配合量を調整することができる。

また、カーボンナノチューブは、フッ素樹脂に対する分散性を向上させる点から、予め樹脂混合して混練したマスターbatchとして使用しても良い。マスターbatchの形成に利用する樹脂は、最終的に製造するフッ素樹脂組成物と同一のフッ素樹脂を使用することが好ましい。

本発明の他の局面におけるフッ素樹脂組成物は、フッ素樹脂とカーボンナノチューブとを所定の割合で混合した後に、押出成形法、ロール成形法、射出成形法等の方法によって所望の形状に成形することができる。

以下に、実施例、比較例を示し、さらに本発明を説明する。

#### 実施例

表2に記載のフッ素系界面活性剤にカーボンナノチューブを表2記載の固定分の配合比率になる量を入れ、良く攪拌した後110°Cで乾燥させた。

2軸押出機（テクノベル社製KZW20-25G）のホッパーに、2台のフィーダーから各々フッ素樹脂ペレットとカーボンナノチューブを表2の重量比率になるよう供給した。2軸押出機はシリンダー温度を330°C、ダイ温度を340°Cに設定し、スクリュー回転数30 rpmでフッ素樹脂とカーボンナノチューブをストランド状に溶融混練押出した後に水槽で冷却した後、ペレタイザーで直径1.5mm、長さ3mmのペレットを作製した。

また比較10はディスバージョンであるFEP120Jを乾燥後、メタノールで界面活性剤を洗い落とした後、単軸押出機でストランドに押し出し、ペレタイザーで直径1.5mm、長さ3mmのペレット化して用

いた。

なお、表2において比較は比較例であることを示す。

(導電率の測定)

導電率は2軸押出機で混練し、得られたペレット10gを350°Cの  
5 熱プレスで、厚さ0.2mmのシート状に成形し、高抵抗率計（三菱化学製 HIRESTA-IP）、低抵抗率計（三菱化学製 LORES TA-AP）を用いて、表面抵抗を測定し、その評価結果を、Ω/□を単位に表2に示す。

(静電気帶電性の測定)

10 試料ペレット100gを静電気除去機（アズワン製 SF-1000）  
用いて除電した後、ポリエチレンの袋に入れ、中を膨らませたまま口を  
閉じ、激しく10回上下させ、袋の中のペレットが静電気で袋壁に付着  
するかどうかで判定した。付着しないものを良、付着したもの不とした。

15 表2において、PFA350J, PFA450J, PFA340J,  
PFA420Jは、それぞれ三井・デュポンフロロケミカル社製テトラ  
フルオロエチレン-フルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)  
を示す。また、PFA450J, PFA420Jは末端基が安定化された  
たものである。

20 FEP100J, FEP120Jは、それぞれ三井・デュポンフロロ  
ケミカル社製テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重  
合体 (FEP) を示す。また、FEP100Jは末端基が安定化された  
ものである。

また、ETFE88AXは、旭硝子社製テトラフルオロエチレン-  
エチレン共重合体 (ETFE) を示す。

25 また、数値は固形分の配合重量比を示す。

界面活性剤は、

S A 1 : パーフルオロオクタンスルホン酸カリウムを表し、4質量%メタノール溶液中でカーボンナノチューブを処理したものである。

S A 2 : パーフルオロオクタンスルホン酸リチウムを表し、4質量%メタノール溶液中でカーボンナノチューブを処理したものである。

5 S A 3 : パーフルオロブタンスルホン酸リチウムを表し、4質量%水溶液中でカーボンナノチューブを処理したものである。

また、数値は界面活性剤の固形分の配合重量比を示す。

C N T は、カーボンナノチューブを表し、

V G C F は昭和電工製の径が 1 5 0 n m の気相法炭素繊維

10 C N T 2 0 は、カーボン・ナノテク・リサーチ・インスティチュート  
製の径が 2 0 n m のカーボンナノチューブである。

また、数値は固形分の配合重量比を示す。

表 2

	フッ素樹脂								CNT	導電率 (Ω/□)	静電 特性
	PFA 350J	PFA 450J	PFA 340J	PFA 420J	FEP 100J	FEP 120J	ETFE C88AX	界面活性剤 SA1 SA2 SA3			
試料16	94.0						0.005	6	>10 <sup>13</sup>	良	
試料17	94.0						0.05	6	>10 <sup>13</sup>	良	
試料18	93.5						0.5	6	10 <sup>10</sup>	良	
試料19	93.5						0.5	6	10 <sup>4</sup>	良	
試料20	92.8						1.2	6	10 <sup>7</sup>	良	
試料21	92.8						1.2	6	10 <sup>3</sup>	良	
試料22		97.8					0.2		2	>10 <sup>13</sup>	
試料23		97.8					0.2		2	10 <sup>10</sup>	
試料24		95.8					0.2		4	10 <sup>4</sup>	
試料25		95.8						0.2	4	10 <sup>10</sup>	
試料26		95.8						0.2	4	10 <sup>4</sup>	
試料27		91.8						0.2	6	10 <sup>0</sup>	
試料28		95.8						0.2		10 <sup>4</sup>	
試料29			93.8				0.2	6		10 <sup>4</sup>	
試料30			95.8					0.2	4	10 <sup>4</sup>	
試料31				95.8				0.2	4	10 <sup>8</sup>	
試料32					93.7			0.3	6	10 <sup>5</sup>	
比較7	94								6	>10 <sup>13</sup>	不
比較8		96							4	>10 <sup>13</sup>	不
比較9			94						6	>10 <sup>13</sup>	不
比較10			96						4	>10 <sup>13</sup>	不
比較11				94					6	>10 <sup>13</sup>	不

### 産業上の利用可能性

本発明のフッ素樹脂組成物は、導電性フィラーとして、カーボンナノチューブを用いるとともに、フッ素樹脂として末端基が安定したフッ素樹脂を使用したので、導電特性とくに静電気帶電特性が優れたフッ素樹脂組成物を提供することができ、導電性および静電気特性等の電気的特性が優れた電気材料、電子材料の製造に利用することができ、また、本発明のフッ素樹脂組成物は、フッ素系界面活性剤によって処理を行ったカーボンナノチューブを用いたので、導電特性とくに静電気帶電特性が優れたフッ素樹脂組成物を提供することができ、導電性および静電気特性等の電気的特性が優れた電気材料、電子材料の製造に利用することができる。

## 請求の範囲

1. フッ素樹脂組成物において、末端基が安定化されたフッ素樹脂とカーボンナノチューブからなることを特徴とするフッ素樹脂組成物。
2. 末端基が安定化されたフッ素樹脂がパーフルオロアルコキシアルカンポリマー、またはパーフルオロエチレンプロピレンコポリマーから選ばれるることを特徴とする請求項1記載のフッ素樹脂組成物。
3. フッ素樹脂組成物において、フッ素樹脂とフッ素系界面活性剤によつて表面処理したカーボンナノチューブとを配合したものであることを特徴とするフッ素樹脂組成物。
4. フッ素系界面活性剤が、フルオロアルキルスルホン酸、フルオロアルキルカルボン酸、およびそれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3記載のフッ素樹脂組成物。
5. フッ素樹脂が末端基が安定化されたものであることを特徴とする請求項3または4のいずれかに記載のフッ素樹脂組成物。
6. 末端基が安定化されたフッ素樹脂がパーフルオロアルコキシアルカンポリマー、またはパーフルオロエチレンプロピレンコポリマーから選ばれるものであることを特徴とする請求項3ないし5のいずれか1項に記載のフッ素樹脂組成物。

# 7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016362

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L27/24, C08K3/04, C08K9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L27/12-27/24, C08K3/04, C08K9/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-192914 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 09 July, 2003 (09.07.03), Claims; Par. Nos. [0004], [0006] (Family: none)	1-2
Y	JP 3-38302 B (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 10 June, 1991 (10.06.91), Claims; column 4, lines 6 to 16 & EP 312077 A1 & US 4902444 A	1-2
P, A	JP 2003-192914 A (Toray Industries, Inc.), 31 October, 2003 (31.10.03), Claims; Par. Nos. [0011], [0038], [0039] (Family: none)	3-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 January, 2005 (12.01.05)Date of mailing of the international search report  
01 February, 2005 (01.02.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/016362

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-281855 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 October, 2000 (10.10.00), Claims; Par. No. [0014] (Family: none)	3-6

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/016362

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A matter common to the subject matter of claims 1-2 and that of claims 3-6 is a fluororesin composition containing carbon nanotubes.

However, as a result of a search, it has become obvious that the resin composition is not novel because it is disclosed in document JP 2003-192914 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 09 July, 2003 (09.07.03), claims and Examples.

The fluororesin composition containing carbon nanotubes is hence considered to be within the scope of the prior art. Consequently, this common matter (fluororesin composition containing carbon nanotubes) is not regarded as a special technical feature in the meaning of the second sentence in Rule 13.2 (continued to extra sheet)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/016362

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

of the Regulations under the PCT.

Therefore, there is no matter common to the subject matter of claims 1-2 and that of claims 3-6. It is hence obvious that the subject matters of claims 1-6 do not comply with the requirement of unity of invention.

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-2に係る発明と請求の範囲3-6に係る発明の共通の事項は、カーボンナノチューブを含有するフッ素樹脂組成物である。

しかしながら、調査の結果、上記樹脂組成物は、文献JP2003-192914 A (三菱樹脂株式会社), 2003.07.09、特許請求の範囲、実施例に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、カーボンナノチューブを含有するフッ素樹脂組成物は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通事項 (カーボンナノチューブを含有するフッ素樹脂組成物) は特別な技術的特徴ではない。

それ故、請求の範囲1-2に係る発明と請求の範囲3-6に係る発明とに共通の事項はない。よって、請求の範囲1-6に係る発明は発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C17 C08L27/24, C08K3/04, C08K9/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C17 C08L27/12-27/24, C08K3/04, C08K9/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-192914 A (三菱樹脂株式会社) 2003.07.09, 特許請求の範囲、【0004】、【0006】段落 (ファミリーなし)	1-2
Y	JP 3-38302 B (イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー) 1991.06.10, 特許請求の範囲、第4欄第6行から第16行 & EP 312077 A1 & US 4902444 A	1-2

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.01.2005

国際調査報告の発送日

01.2.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮本 純

4 J 3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
P A	JP 2003-192914 A (東レ株式会社) 2003.10.31, 特許請求の範囲、【0011】、【0038】、【0039】段落 (ファミリーなし)	3-6
A	JP 2000-281855 A (三菱化学株式会社) 2000.10.10, 特許請求の範囲、【0014】段落 (ファミリーなし)	3-6